

**Process for the production of microcapsules****Publication number:** DE3114035 (A1)**Publication date:** 1982-02-11**Inventor(s):** SINCLAIR PETER [GB] +**Applicant(s):** WIGGINS TEAPE GROUP LTD [GB] +**Classification:****- international:** B01J13/02; B01J13/18; B41M5/165; B01J13/02; B01J13/06; B41M5/165; (IPC1-7): B01J13/02; B41M5/12**- European:** B01J13/18; B41M5/165**Application number:** DE19813114035 19810407**Priority number(s):** GB19800011461 19800408**Also published as:**

DE3114035 (C2)

US4396670 (A)

ZA8101973 (A)

SE8102051 (A)

SE454651 (B)

[more >>](#)**Cited documents:**

DE2652875 (A1)

DE2135721 (A1)

DE1444414 (A1)

GB1507739 (A)

US4100103 (A)

Abstract not available for DE 3114035 (A1)

Abstract of corresponding document: **US 4396670 (A)**

In a process for the production of microcapsules containing a liquid fill material, a dispersion-stabilizing species is produced in an aqueous acidic medium by interaction of a melamine-formaldehyde precondensate and a water soluble polymer, neither of which alone is dispersion stabilizing with respect to the liquid fill material, and the precondensate is condensed by acid catalysis to produce a condensate which separates from solution and enwraps the liquid fill material to produce microcapsules.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

Z) 10 2005 035 388 6

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 31 14 035 C2**

⑯ Int. Cl. 4:  
**B01J 13/02**  
B 41 M 5/12

⑯ Aktenzeichen: P 31 14 035.1-43  
⑯ Anmeldetag: 7. 4. 81  
⑯ Offenlegungstag: 11. 2. 82  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 3. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯  
08.04.80 GB 8011461

⑯ Patentinhaber:  
The Wiggins Teape Group Ltd., Basingstoke,  
Hampshire, GB

⑯ Vertreter:  
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.  
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,  
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Erfinder:  
Sinclair, Peter, Tatling End, Gerrards Cross,,  
Buckinghamshire, GB

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 21 35 721  
GB 15 07 739  
US 41 00 103  
CH-Buch: NEUKOM H. und PILNIK W. (Hrsg.):  
Gelier- und Verdickungsmittel in Lebensmitteln,  
Forster-Verlag AG, Zürich 1980, S.131;  
DE-Buch: RÖMPPS Chemie-Lexikon, 8.Aufl., S.110;  
DE-Buch: RÖMPPS Chemie-Lexikon, 7.Aufl., S.530  
und S. 2751;  
US-Buch: KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical  
Technology, 3.Aufl., Bd.23, S.831 und 832;

⑯ Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln und deren Verwendung

**DE 31 14 035 C2**

**DE 31 14 035 C2**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ein flüssiges Füllmaterial enthaltenden Mikrokapseln durch Einkapseln des in wäßrigem Medium dispergierten Füllmaterials mit dem Reaktionsprodukt aus Aminharzvorkondensaten und Polymeren,  
dadurch gekennzeichnet, daß man in Abwesenheit wesentlicher Mengen eines Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensats ein wäßriges Medium bildet, das einen sauren pH-Wert aufweist und sowohl ein bei dem sauren pH-Wert kondensierbares Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat als auch ein Polymer enthält, welches mit dem Vorkondensat in Wechselwirkung tritt unter Bildung eines Materials, das dem flüssigen Füllmaterial dispersionsstabilisierende Eigenschaften verleiht, wobei weder das Vorkondensat noch das Polymer allein bei dem sauren pH-Wert im Hinblick auf das flüssige Füllmaterial so dispersionsstabilisierend wirken, daß ein Zusammenfließen von Tröpfchen des flüssigen Füllmaterials oder/und Bildung von Ölansammlungen an der Oberfläche vermieden wird; nach der Erzeugung des dispersionsstabilisierenden Materials eine stabile Dispersion des flüssigen Füllmaterials in dem wäßrigen Medium bildet; und nach der Bildung der Dispersion das Vorkondensat durch saure Katalyse kondensiert unter Bildung eines Kondensats, das sich von der Lösung trennt und das dispergierte flüssige Füllmaterial unter Bildung der Mikrokapseln umhüllt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat ein methyliertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer verwendet, das Säure-, Amid-, Amino-, imino-, Ester-, Äther-, Hydroxy-, Urethan-, Thio- oder Mercapto-Gruppen aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliches Polymer ein Acrylamid/Acrysäure-Copolymer, Stärke, ein Stärkederivat, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, ein Alginat, ein Polyurethan, Polyäthylenoxid, Polypropylenglykol, ein polyquartäres Amin, ein Polyamid-Polyamin-Epichloridrin-Harz, Polyäthylenimin oder Xanthangummi verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem sauren pH-Wert im Bereich von 3,9 bis 5,5 arbeitet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vorkondensat in Gegenwart des Polymers teilweise kondensiert unter Bildung des dispersionsstabilisierenden Materials.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das dispersionsstabilisierende Material ohne anfängliche Teilkondensation in Gegenwart des Polymers bildet.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gewichtsverhältnis von Polymer zu Vorkondensat im Bereich von 0,03 : 5 bis 5 : 1 anwendet.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Bildung der stabilen Dispersion zur Beschleunigung der Kondensationsreaktion die Temperatur erhöht.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gewichtsverhältnis von flüssigen Füllmaterialtröpfchen zu dem Vorläufermaterial der Mikrokapselwandlung in dem wäßrigen sauren Medium im Bereich von 4,5 : 1 bis 20 : 1 anwendet.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Bildung einer stabilen Dispersion ein zusätzliches Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat zusetzt.

Beschreibung

45 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Polymerisation eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats in einem wäßrigen Medium, das dispergierte Teilchen eines einzukapselnden Flüssigkeit enthält, d. h. ein Verfahren zur Herstellung von ein flüssiges Füllmaterial enthaltenden Mikrokapseln. Das beanspruchte Verfahren ist besonders gut, jedoch nicht ausschließlich, zur Herstellung von Mikrokapseln geeignet, die für druckempfindliche Papiersysteme oder Durchschreibesysteme geeignet sind. Bei einem solchen System, das üblicherweise als Transfersystem bekannt ist, wird ein oberes Blatt auf seiner unteren Oberfläche mit Mikrokapseln beschichtet, die eine ölige Lösung mindestens eines farblosen Farbbildners enthalten, und ein unteres Blatt wird an seiner oberen Oberfläche mit einem damit reagierenden Farbentwicklermaterial, beispielsweise einem sauren Ton, einem Phenolharz oder bestimmten organischen sauren Salzen, überzogen. Wenn mehr als eine Kopie erzeugt werden soll, werden ein oder mehrere Zwischenblätter vorgesehen, die jeweils auf ihrer unteren Oberfläche mit Mikrokapseln und auf ihrer oberen Oberfläche mit einem sauren Material beschichtet sind. Wenn durch den Beschriftungsvorgang Druck auf die Blätter ausgeübt wird, brechen die Mikrokapseln auf, wodurch die Farbbildnerlösung freigesetzt und mit dem sauren Material auf dem nächsten darunterliegenden Blatt in Kontakt gebracht wird, so daß eine chemische Reaktion abläuft, bei der der Farbbildner unter Erzeugung eines Bildes entwickelt wird.

50 Bei einem anderen System dieser Art, das üblicherweise als Einblatt-System (self-contained system) bezeichnet wird, sind die Mikrokapseln und das damit reagierende Farbentwicklermaterial auf einem einzigen Blatt angeordnet, so daß der beim Beschriften ausgeübte Druck zu einem Bruch der Mikrokapseln führt, wodurch die Farbbildnerlösung mit dem damit reagierenden Material in Kontakt kommt und durch Entwicklung der Färbung 55 das Bild erzeugt. Die Mikrokapseln und das damit reagierende Material können in der gleichen oder in getrennten Schichten auf dem Blatt vorhanden sein oder können auch in dem Blatt enthalten sein, beispielsweise durch Zugabe zu dem Mahlgut bei der Herstellung von Papierblättern.

60 Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate besitzen bei der Herstellung von Mikrokapseln durch in situ-Einkap-

# PS 31 14 035

selungsmethoden Vorteile (im Vergleich zu beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensaten), da ihre hohe Reaktivität relativ kurze Reaktionszeiten und eine wirksame Ausnutzung des Polymeren in den Mikrokapselwandungen ermöglicht. Sie besitzen, ebenso wie die Harnstoff-Formaldehyd-Materialien, die Fähigkeit, hoch undurchlässige Wandungen zu bilden, die eine große Vielzahl von Mikrokapsel-Füllmaterialien zurückhalten, einschließlich Materialien, die in gewisser Weise einen polaren Charakter besitzen, wie Phthalatester und Phosphatester. Ebenso wie mit Harnstoff-Formaldehyd-Materialien kann das Einkapseln bei einem wesentlich höheren Feststoffgehalt durchgeführt werden, als es mit herkömmlichen Coacervierungsmethoden für die Herstellung von Mikrokapseln möglich ist. Dies hat einen geringeren Trocknungsaufwand beim Beschichten des Papiers mit der Mikrokapselsuspension zur Folge und ermöglicht bei einer Einkapselungsanlage gegebener Größe eine größere Produktion als es mit Verfahren möglich ist, die mit niedrigem Feststoffgehalt arbeiten, beispielsweise Coacervierungsmethoden.

Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate besitzen noch im allgemeinen zwei wesentliche Nachteile, wenn sie bei einem Verfahren der oben beschriebenen Art als Material zur Bildung der Mikrokapselwandungen verwendet werden. Zunächst sind sie normalerweise nicht dispersionsstabilisierend (und können in der Tat das Zusammenfließen von dispergierten Tröpfchen beschleunigen). Demzufolge ist eine sehr starke Bewegung erforderlich, um die Dispersion aufrechtzuerhalten, was hohe Kapitalkosten und einen hohen Energieverbrauch zur Folge hat. Weiterhin führt die ständige Neigung der Tröpfchen, zusammenzufließen oder sich zu vereinigen, zu Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Steuerung der Tröpfchengröße. Die Tröpfchengröße beeinflußt die Größe der hergestellten Mikrokapseln, die wiederum einen der Faktoren darstellt, der das Verhalten der Mikrokapseln bei der Verwendung in einem Produkt, wie einem druckempfindlichen Kopierpapier, beeinflußt. Der zweite wesentliche Nachteil ist darin zu sehen, daß im Verlaufe der Kondensationspolymerisation hydrophobe Materialien gebildet werden, die bei der Phasentrennung aus der wässrigen Lösung dazu neigen, sich in unkontrollierter Weise abzuscheiden, was zur Folge hat, daß die dispergierten Tröpfchen nicht zufriedenstellend umhüllt werden. Ein weiteres Problem ist darin zu sehen, daß ein Gelieren des vollständigen Reaktionsmediums auftreten kann, wenn die Phasentrennung nicht vollständig ist.

Ältere Vorschläge zur Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten bei Verfahren der oben beschriebenen Art haben diese Nachteile berücksichtigen müssen. Dies hat zur Verwendung speziell modifizierter Vorkondensate oder zur Anwendung von Vorkondensaten in Kombination mit anderen Materialien geführt. Beispielsweise wird in den GB-Patentschriften 11 56 725, 13 01 052 und 13 55 124 vorgeschlagen, Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate zu verwenden, die in besonderer Weise modifiziert worden sind, um ihnen oberflächenaktive oder "Tensid"-Eigenschaften zu verleihen. Die Kompliziertheit dieser besonderen Modifizierung stellt einen Nachteil dieser Vorschläge dar. Ein weiterer Vorschlag (GB-PS 15 07 739) umfaßt die Verwendung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats in Kombination mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat und einem Polymeren, das durch die Vorkondensate vernetzt wird. Wenngleich dieser Vorschlag zu einem erheblichen Fortschritt führt, ergeben sich durch die Anwendung des Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensats (das im allgemeinen weniger reaktiv ist als Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate) längere Reaktionszeiten (unter äquivalenten Bedingungen) als sie notwendig wären, wenn man ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat als einziges Vorkondensat verwenden würde.

Weitere Vorschläge (US-PS 41 00 103 und GB-OS 20 06 709A) umfassen die Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Polymervorläufern in Kombination mit bestimmten, ganz besonders angepaßten, negativ geladenen Polyelektrolyten, die ihrerseits die Dispersion stabilisieren. Während der Vorschlag der US-PS 41 00 103 ebenfalls einen wesentlichen Fortschritt darstellt, ergeben sich Nachteile durch die sehr geringe Anzahl der zu verwendenden Polyelektrolyte.

Es hat sich nunmehr gezeigt, daß man die Vorteile der Anwendung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensation als Material zur Bildung der Mikrokapselwandung dadurch ausnützen kann, daß man das Vorkondensat in Kombination mit einem Vertreter einer Gruppe von wasserlöslichen Polymeren verwendet, welche als solche nicht ausreichend dispersionsstabilisierend sind, die jedoch mit dem Vorkondensat in Wechselwirkung treten, wodurch die Neigung des Vorkondensats modifiziert wird, die Dispersion zu destabilisieren und eine ungesteuerte Phasentrennung zu bewirken. Die Gruppe der für diesen Zweck geeigneten wasserlöslichen Polymeren ist sehr groß und schließt viele handelsübliche Materialien ein, die von einer Vielzahl von Herstellern vertrieben werden.

Der wesentliche Gedanke der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat zusammen mit einem wasserlöslichen Polymer der oben beschriebenen Art einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von einem flüssigen Füllmaterial enthaltenden Mikrokapseln, gemäß Patentanspruch 1.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der in dieser Weise hergestellten Mikrokapseln in Blattmaterialien, wie beispielsweise druckempfindliche Kopierpapiere des Transfer-Typs oder des Einblatt-Typs.

Das erfindungsgemäß verwendete Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat kann gewünschtenfalls *in situ* durch Umsetzen von Melamin und Formaldehyd in einer Vorstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden. Normalerweise ist es jedoch bequemer und damit bevorzugt, eines der vielen zuvor hergestellten Vorkondensat-Materialien zu verwenden, die ebenfalls im Handel erhältlich sind. Bei gewissen, jedoch nicht sämtlichen handelsüblichen Vorkondensaten ist es erforderlich, das Vorkondensat teilweise in Gegenwart des Polymeren in einer Vorstufe des Verfahrens zu kondensieren, bevor das dispersionsstabilisierende Material gebildet werden kann. Teilweise kondensierte Vorkondensate sind dennoch Vorkondensate, indem sie einer weiteren Kondensation unterliegen, so daß der hierin verwendete Ausdruck "Vorkondensat" auch ein Vorkondensat umfaßt, das in einer Vorstufe des Verfahrens teilweise kondensiert worden ist.

Der beim erfindungsgemäßen Einkapselungsvorgang ablaufende Mechanismus ist nicht vollständig geklärt.

wäßrigen Lösung enthaltenden Tröpfchen des flüssigen Füllmaterials zu Vorläufermaterial zur Bildung der Mikrokapselwandungen). Wenn besonders dickwandige Mikrokapseln hergestellt werden sollen, beispielsweise für druckempfindliche Kopiersysteme des Einblatt-Typs statt des Transfer-Typs, kann man ein niedriges Phasenverhältnis anwenden.

5 Das flüssige Material kann im Prinzip irgendeine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit sein, die gegenüber Wasser im wesentlichen inert ist. Der Ausdruck "mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit" schließt nicht nur Flüssigkeiten ein, die mit Wasser im wesentlichen vollständig unmischbar sind, sondern auch jene, die weitgehend mit Wasser unmischbar sind, jedoch dennoch eine geringe Löslichkeit aufweisen. Beispiele für mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, die erfahrungsgemäß eingekapselt werden können, sind insbesondere hydrierte 10 Terphenyle, chlorierte Paraffine, Biphenylderivate, Alkylnaphthaline, Diarylmethanderivate, Dibenzylbenzoldervative, Alkane, Cycloalkane und Ester, wie Phthalate, Adipate, Trimellitate und Phosphate. Es sind eine Vielzahl anderer mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten in der Patentliteratur als für Mikrokapseln geeignet beschrieben, so daß auch diese erfahrungsgemäß eingekapselt werden können. Die eingekapselten Flüssigkeiten können dann, wenn die Mikrokapseln für druckempfindliche Kopiersysteme verwendet werden sollen, gelöste 15 Farbbildner enthalten. Solche Farbbildner sind ebenfalls in großem Umfang in der Patentliteratur beschrieben, so daß sie hierin nicht näher angesprochen werden. Beispiele für diese Materialien sind jedoch Phthalid-Derivate, Fluoran-Derivate, Diphenylamin-Derivate, Spiropyran-Derivate, Phthalimidin-Derivate und Di-thioxoamid-Derivate.

Das erfahrungsgemäße Verfahren kann absatzweise, wie es bislang im allgemeinen für Mikroeingekapselungs- 20 verfahren üblich war, kann jedoch auch kontinuierlich geführt werden, beispielsweise in einem langen Rohr. Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Dabei verdeutlichen die Beispiele 1 bis 20 Verfahrensweisen, bei denen als Vorstufe des Verfahrens eine Teilkondensation durchgeführt wird. In sämtlichen Beispielen wurde die angegebene Tröpfchengröße mit Hilfe eines mit einem Meßgitter ausgerüsteten Mikroskops bestimmt.

25

#### Beispiel 1

Man vermischt 45 g eines Acrylamid/Acrysäure-Copolymers, das als 20 gew.-%ige Lösung von der Firma Allied Colloids Ltd. vertrieben wird, und ein viskositätsmittleres Molekulargewicht von etwa 400.000 und einen 30 Acrysäuregehalt von 42 Gew.-% aufweist, 40 g eines methylierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma British Industrial Plastics Ltd., mit einem Gehalt an reaktivem Harz von etwa 76 Gew.-%, einem Feststoffgehalt von etwa 71 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von etwa 39°C und 278 g entionisiertes Wasser und stellt den pH-Wert der Mischung durch Zugabe von Essigsäure auf 4,3 ein. Dann röhrt man die Mischung während 1 3/4 Stunden bei einer Temperatur von 20°C zur Teilkondensation des Vorkondensats, wonach man die Mischung mit 358 g des einzukapselnden Materials verröhrt (vermählt), bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von 2 µm eingestellt hat. Die in dieser Weise gebildete Dispersion erweist sich als stabil und wird dann während 1 Stunde bei 15°C geröhrt.

Das einzukapselnde Material, das im folgenden als "innere Phase" bezeichnet wird, umfaßt eine Kristallviolett-lacton enthaltende Farbbildnerlösung. Das Lösungsmittel für die Farbbildnerlösung ist eine 3/1-Mischung (Gewicht/Gewicht) aus einem Gemisch teilweise hydrierter Terphenyle und Kerosin.

Man erhöht die Temperatur der Dispersion mit Hilfe eines Wasserbads auf 55°C, röhrt die Dispersion während 3 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben, worauf man den pH-Wert auf 10,0 erhöht. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgetragen. Wenn man das Blatt auf ein farbentwickeltes Blatt auflegt und beschreibt, so erhält man auf dem Farbentwicklungsblatt eine klare blaue Kopie.

#### Beispiel 2

50 Man verdünnt 90 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 400 g entionisiertem Wasser und vermindert den pH-Wert der Mischung durch Zugabe von 20 gew.-%iger Essigsäure auf 4,1. Dann gibt man 80 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und röhrt die Mischung, bis sie trüb wird, was darauf hinweist, daß eine Teilkondensation erfolgt ist.

Dann gibt man 50,0 g Wasser und 179,0 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu 158,5 g der oben 55 beschriebenen trüben Mischung. Man röhrt die Dispersion dann, bis eine mittlere Tröpfchengröße von 4 µm erreicht ist, wobei man eine stabile Dispersion erhält.

Die Dispersion wird dann während 1 Stunde bei 15°C geröhrt. Dann erhöht man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 60°C, röhrt die Dispersion während weiterer 3 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben, und erhöht den pH-Wert der 60 Mischung auf 10,0. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 51,5 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) auf ein Papierblatt aufgetragen. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt aufträgt und beschriftet, so ergibt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

65

#### Beispiel 3

Dieses Beispiel verdeutlicht die Zugabe eines geringeren Anteils des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats als er in den vorhergehenden Beispielen angewandt wurde. Dieses führt zu einer Verlängerung der Zeitdauer,

# PS 31 14 035

während der es möglich ist, die innere Phase in der Lösung zu emulgieren.

Man vermischt 45 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 226,5 g entionisiertem Wasser, stellt den pH-Wert der Mischung unter Verwendung von 15 gew.-%iger Essigsäurelösung auf 4,3 ein und gibt dann 12,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu. Die Mischung wird auf 15°C abgekühlt und dann während 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, um eine Teilkondensation zu bewirken, wonach man die Mischung mit 248,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase verröhrt, bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von in diesem Fall 5  $\mu\text{m}$  eingestellt hat. Die erhaltene Dispersion ist stabil. Man gibt 14,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung zu der Dispersion, die dann während 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt wird.

Dann erhöht man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C, röhrt die Dispersion während 2 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben, und erhöht den pH-Wert der Mischung dann auf 10,0. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 47 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgetragen. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 4

Dieses Beispiel verdeutlicht die Zugabe des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats in mehr als einer Stufe. Man wiederholt die Maßnahmen von Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß man vor der Zugabe von Ammoniumchlorid die Dispersion mit weiteren 12,0 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, das mit 10 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, versetzt. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von etwa 44 Gew.-% und wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgetragen. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 5

Man verdünnt 60 g einer 5%igen Lösung einer anionischen Stärke mit 380 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert der verdünnten Lösung mit einer 15 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,3 ein. Dann gibt man 12,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu, kühlt die Mischung auf 15°C, verröhrt sie während 2,5 Stunden bei dieser Temperatur zur Durchführung einer Teilkondensation und verröhrt die Mischung dann mit 248,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase, bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von 7  $\mu\text{m}$  eingestellt hat. Man erhält eine stabile Dispersion, die man mit weiteren 12,0 g des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, das mit 10 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, versetzt und dann gibt man 14,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung zu und röhrt die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann steigert man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C, röhrt die Dispersion während weiterer 2 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben, und erhöht dann den pH-Wert auf 10,0. Die in dieser Weise erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 38 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschreibt, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 6

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 5, mit dem Unterschied, daß man anstelle der verdünnten Stärkelösung 200 g einer 1%igen Natriumalginat-Lösung, die mit 240 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, einsetzt. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 31 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 7

Man verdünnt 101,3 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 343,5 g entionisiertem Wasser, stellt den pH-Wert dieser Mischung mit einer 15 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,3 ein und gibt dann 17,6 g eines methylierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma Ciba-Geigy, mit einem Gehalt an reaktivem Harz von etwa 74 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von etwa 75 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von etwa 45°C zu. Man röhrt die Mischung während 2,5 Stunden bei Raumtemperatur zur Durchführung einer Teilkondensation, wonach man die Mischung mit 248,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase verröhrt, bis eine mittlere Tröpfchengröße von 6,5  $\mu\text{m}$  erreicht ist. Die erhaltene stabile Dispersion wird mit weiteren 12,0 g des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, das mit 10 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, versetzt, wonach man 14,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung zu der Dispersion zusetzt, die dann während 1 Stunde bei Raumtemperatur geröhrt wird. Dann steigert man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C und röhrt die Dispersion während weiterer 2 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Dann erhöht man den pH-Wert auf 10,0 und erhält eine Mikrokapsel-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 46 Gew.-%, die anschließend mit Hilfe

# PS 31 14 035

einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht wird. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie

5

## Beispiel 8

Dieses Beispiel verdeutlicht die Herstellung von Mikrokapseln unter Anwendung unterschiedlicher relativer Mengen von innerer Phase und Vorläufer für das Wandungsmaterial (d. h. unter Anwendung unterschiedlicher Phasenverhältnisse) bei der Bildung stabiler Dispersionen.

10 Man wiederholt im wesentlichen die Verfahrensweise von Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß man vor dem Rührvorgang verschiedene Mengen von innerer Phase und Wandungsmaterialvorläufer verwendet, wie sie in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt sind.

Tabelle I

15

Menge des Copolymers (g)	Menge des Vorkondensats (g)	Gesamtmenge von Copolymer und Vorkondensat (g) A	Menge der inneren Phase B (g)	Phasenverhältnis (B/A)
45,0	12,5	57,5	213	12,1
45,0	12,5	57,5	231	13,1
45,0	12,5	57,5	248,5	14,1
25 45,0	12,5	57,5	266	15,1
45,0	12,5	57,5	284	16,1
45,0	12,5	57,5	302	17,1
45,0	12,5	57,5	319,5	18,1

30 Die Menge des mit dem Copolymer vermischten entionisierten Wassers wird derart eingestellt, daß sich in jedem Fall ein Feststoffgehalt von 55 Gew.-% ergibt. Man erhält in jedem Fall eine stabile Dispersion.

Die zweite Zugabe des Vorkondensats wird derart eingestellt, daß sich ein Endverhältnis von innerer Phase zu Wandungsmaterialvorläufer von 9,5 : 1 ergibt, das ähnlich dem von Beispiel 4 ist.

35 Die erhaltenen Mikrokapsel-Suspensionen besitzen in jedem Fall Feststoffgehalte von 44 Gew.-% und werden nach der Verfahrensweise von Beispiel 4 in Form von Schichten auf ein Papierblatt aufgebracht und untersucht, wobei sich dieselben Ergebnisse einstellen.

## Beispiel 9

40 Dieses Beispiel verdeutlicht die Herstellung von Mikrokapseln unter Anwendung unterschiedlicher Verhältnisse von wasserlöslichem Polymer zu Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat.

Man wiederholt im wesentlichen die Verfahrensweise von Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß man die Menge des Copolymers und des Vorkondensats in der in der nachstehenden Tabelle II angegebenen Weise einstellt (wobei das entionisierte Wasser und die innere Phase in solchen Mengen angewandt werden, daß der Feststoffgehalt und das Verhältnis von innerer Phase zu Wandmaterialvorläufer im wesentlichen konstant bleibt, wie in Beispiel 3 angegeben).

Tabelle II

50

Menge des Copolymers (g) A	Menge entionisierten Wassers (g)	Menge des Vorkondensats (g) (B)	Menge der inneren Phase (g)	A/B-Verhältnis (ungefähr)
30,0	193,5	12,5	206,5	1 : 1,5
45,0	226,5	12,5	248,5	1 : 1,0

60 Man erhält in allen Fällen Mikrokapseln, die in der in Beispiel 3 beschriebenen Weise in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht und untersucht werden, wobei sich dieselben Ergebnisse einstellen.

## Beispiel 10

65 Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 4, mit dem Unterschied, daß man das Vorkondensat bei der zweiten Zugabe in einer Menge von 20 g zusetzt. In dieser Weise erzielt man einen Feststoffgehalt von 47 Gew.-%. Man erhält Mikrokapseln, die nach der in Beispiel 4 beschriebenen Verfahrensweise in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgetragen und untersucht werden, wobei sich entsprechende Ergebnisse einstellen.

## Beispiel 11

Man wiederholt die Maßnahmen von Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß man bei den pH-Werten von 3,7, 3,9, 4,1, 4,3 bzw. 4,5 arbeitet. Man erhält in jedem Fall eine stabile Dispersion der inneren Phase und Mikrokapseln, die nach der in Beispiel 3 beschriebenen Weise untersucht werden, wobei die gleichen Ergebnisse erhalten werden. 5

## Beispiel 12

Dieses Beispiel verdeutlicht die Tatsache, daß die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Reaktionsteilnehmer nicht kritisch ist. 10

Man verwendet die in Beispiel 3 beschriebenen Reaktionsteilnehmer und die dort angegebenen Mengen. Man gibt das entionisierte Wasser zu dem Vorkondensat und setzt dann das Copolymer zu. Dann stellt man den pH-Wert auf 4,3 ein und führt das Verfahren nach der in Beispiel 3 beschriebenen Weise weiter. Man erhält Mikrokapseln, die man nach der in Beispiel 3 beschriebenen Verfahrensweise in Form einer Schicht auf ein 15 Papierblatt aufträgt und untersucht, wobei sich dieselben Ergebnisse einstellen.

## Beispiel 13

Dieses Beispiel verdeutlicht das Einkapseln einer inneren Phase, die von der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen verschieden ist, und verdeutlicht, daß das beanspruchte Verfahren auch dazu geeignet ist, Flüssigkeiten einzukapseln, die ölig sind, jedoch einen signifikanten polaren Charakter aufweisen. Als innere Phase verwendet man eine Cyclohexan/Diäthylphthalat/Tributylphosphat-Mischung (4,5/1,1/1,0 (Gewicht/Gewicht)), die als Farbbildner 4,2 Gew.-% N,N'-Bis(2-octanoyloxyäthyl)-dithiooxamid und 1,6 Gew.-% Dibenzylidithiooxamid enthält. Man vermischt 22,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers 6,25 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats und 113,25 g entionisiertes Wasser und stellt den pH-Wert der Mischung durch Zugabe einer verdünnten 15 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,3 ein. Dann röhrt man die Mischung bis sie eine solche Trübung aufweist, daß sie lediglich 70% des einfallenden Lichts hindurchdringen läßt (gemessen mit Hilfe eines Spektrophotometers der Firma Bausch und Lomb), was darauf hinweist, daß eine Teilkondensation erfolgt ist. Dann versetzt man die Mischung mit 124,25 g der inneren Phase, die dann solange eingerührt wird, bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von 2 µm eingestellt hat, wobei man eine stabile Dispersion erhält. 20

Dann verdünnt man 6 g des Vorkondensats mit 5,0 g Wasser und gibt es zu der Dispersion. Man gibt dann 7,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung zu und röhrt die erhaltene Mischung während 1 Stunde bei 20°C. Dann erhöht man die Temperatur der Mischung unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C und röhrt während weiterer 2 Stunden, wobei sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Man erhöht den pH-Wert dann auf 10,0. 25

Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und wird unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Es ergeben sich keine Ölschmierer, was darauf hinweist, daß kein wesentliches Auslaufen der inneren Phase aus den Mikrokapseln erfolgt. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie. 40

## Beispiel 14

Dieses Beispiel verdeutlicht die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens in halbtechnischem Maßstab. Man vermischt 45 kg des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 229 kg entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert der Mischung durch Zugabe von 20 kg einer 20 g.-w.-%igen Essigsäurelösung auf 4,3 ein. Dann gibt man 12,5 kg des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu, kühlt die erhaltene Mischung auf 15°C ab und röhrt sie während 2 Stunden bei dieser Temperatur. Wenn die Trübung der Mischung durch das Rühren so stark ist, daß sie lediglich 85% des einfallenden Lichts hindurchdringen läßt (gemessen wie in Beispiel 13 beschrieben), gibt man 248,5 kg der inneren Phase zu der Mischung zu, die dann durchgerührt wird, bis eine mittlere Tropfengröße von 7 µm erreicht ist. Man erhält in dieser Weise eine stabile Dispersion. 45

Man gibt dann 22 kg des Vorkondensatlösung und 14 kg einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung zu und röhrt die Mischung während 1 Stunde bei 15°C. Dann erhöht man die Temperatur der Dispersion auf 55°C und röhrt während weiterer 2 Stunden, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Man erhöht dann den pH-Wert der Mikrokapsel-Suspension unter Verwendung von 30 kg einer 25 gew.-%igen Natriumhydroxidlösung auf 10,0. Man erhält eine Mikrokapsel-Suspension mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-%, die mit Hilfe einer Luftrakel in einer halbtechnischen Beschichtungsanlage auf Papier aufgeschichtet wird. Wenn man ein Blatt des erhaltenen beschichteten Papiers auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie. 50

## Beispiel 15

Dieses Beispiel verdeutlicht das Einkapseln einer weiteren Gruppe von verschiedenen inneren Phasen, nämlich von: 65

- a) Dioctylphthalat (DOP)
- b) eine 2 : 1-Mischung aus Dioctylphthalat und Kerosin

## PS 31 14 035

- c) Diisobutylphthalat (DIBP)
- d) eine 2 : 1-Mischung aus Diisobutylphthalat und Kerosin und
- e) eine 2 : 1-Mischung aus einem Phosphatester und Kerosin.

5 Diese flüssigen Füllmaterialien enthalten keine gelösten Farbbildner.  
Die angewandten Mengen und die Einkapselungsmethode entsprechen den Angaben von Beispiel 4.  
Die erhaltenen Mikrokapsel-Suspensionen werden unter Anwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papierblätter aufgetragen. Es ergeben sich keine Ölschmierflecken, was darauf hinweist, daß kein wesentliches Auslecken der inneren Phase aus den Mikrokapseln erfolgt.

### Beispiel 16

15 Man verdünnt 75 g einer 10%igen Carboxymethylcellulose-Lösung mit 275 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert der verdünnten Lösung mit einer 15 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,6 ein. Dann gibt man 11 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, das mit 11 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, zu. Die anfänglich klare Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis sie trüb wird, was darauf hinweist, daß eine Teilkondensation erfolgt ist, wonach man die Mischung mit 200 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase verröhrt, bis sich eine mittlere Tropfengröße von 6  $\mu\text{m}$  eingestellt hat. Die erhaltene stabile Dispersion wird mit 14,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Dispersion während 1 Stunde bei 20 Raumtemperatur röhrt. Dann steigert man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C und verröhrt die Dispersion während 1 Stunde bei dieser Temperatur. Dann gibt man weitere 10 g des mit 10 g entionisiertem Wasser verdünnten Vorkondensats zu der Dispersion und hält die Temperatur während einer weiteren halben Stunde bei 55°C, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Dann stellt man den pH-Wert auf 10,0 ein.

25 Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 35,4 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man das Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 17

30 Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 16, mit dem Unterschied, daß man 200 g einer 1%igen Hydroxyäthylcellulose-Lösung, die mit 200 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, anstelle der verdünnten Carboxymethylcellulose-Lösung einsetzt.

35 Während dem man die Dispersion bei 55°C hält, verdünnt man zur Verminderung der Viskosität. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 28,7 Gew.-% und wird nach der in Beispiel 16 beschriebenen Weise untersucht, wobei sich die gleichen Ergebnisse einstellen.

### Beispiel 18

40 Man wiederholt die Verfahrensweise von Beispiel 5, mit dem Unterschied, daß man 100 g einer mit 360 g entionisierten Wasser verdünnten 5 gew.-%igen neutralen Stärkelösung anstelle der verdünnten Lösung einer anionischen Stärke einsetzt. Während der Zeitspanne, während der man die Dispersion bei 55°C hält, verdünnt man zur Verminderung der Viskosität. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 27,4 Gew.-% und wird nach der in Beispiel 16 beschriebenen Methode untersucht, wobei sich gleiche Ergebnisse einstellen.

### Beispiel 19

50 Man verdünnt 45 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 225 g entionisiertem Wasser und senkt den pH-Wert der Mischung durch Zugabe einer 20 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,5 ab. Dann gibt man 22 g eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma American Cyanamid Company, mit einem Feststoffgehalt von etwa 80 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von oberhalb 90°C zu. Die Mischung wird sofort mit 250 g der inneren Phase verröhrt, bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von 5  $\mu\text{m}$  eingestellt hat. Die in dieser Weise gebildete Dispersion erweist sich als stabil.

55 Die Dispersion wird dann während einer Stunde bei 15°C gerührt, wonach man die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 55°C erhöht und die Dispersion während weiterer 2 Stunden bei dieser Temperatur röhrt, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Dann steigert man den pH-Wert der Mischung durch Zugabe einer Natriumhydroxidlösung auf 10,0. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-% und wird anschließend unter Anwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 20

65 Dieses Beispiel verdeutlicht die Zugabe des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats in zwei Stufen. Man verdünnt 45 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 225 g entionisiertem Wasser und senkt den

# PS 31 14 035

pH-Wert der Mischung durch Zugabe einer 20 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,5 ab, wonach man 11 g des in Beispiel 19 beschriebenen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats zusetzt. Die Mischung wird anschließend mit 250 g der inneren Phase verrührt, bis eine mittlere Tröpfchengröße von 6  $\mu\text{m}$  erreicht ist. Die gebildete stabile Dispersion wird mit 20,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumsulfat-Lösung versetzt, wonach man weitere 11,0 g des Vorkondensats, das zuvor mit 11,0 g entionisiertem Wasser verdünnt worden ist, zugibt. Die erhaltene Mischung wird dann während 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt.

Man steigert dann die Temperatur der Dispersion unter Verwendung eines Wasserbads auf 60°C und röhrt die Dispersion während 2 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Man erhöht den pH-Wert dann auf 10,0. Die in dieser Weise gebildete Mikro-Kapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 48 Gew.-% und wird anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt aufliegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 21

5

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 19, mit dem Unterschied, daß man eine 2 : 1-Mischung aus Diocetylphthalat und Kerosin als innere Phase verwendet. Dieses flüssige Füllmaterial enthält keine gelösten Farbbildner.

Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Es ergeben sich keine Ölschmierflecken, was darauf hinweist, daß kein wesentliches Auslaufen der inneren Phase aus den Mikrokapseln erfolgt.

## Beispiel 22

15

Man verdünnt 75 g einer 10%igen Carboxymethylcellulose-Lösung mit 225 g entionisiertem Wasser. Dann gibt man 11 g des in Beispiel 19 beschriebenen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats zu. Man stellt den pH-Wert der erhaltenen Mischung unter Verwendung einer 20 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,7 ein und verröhrt die Mischung sofort mit 250 g der inneren Phase, bis eine mittlere Tröpfchengröße von 7  $\mu\text{m}$  erreicht ist. Die erhaltene stabile Dispersion wird während 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wonach man die Dispersion mit 20,0 g einer 25 gew.-%igen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und die Temperatur der Mischung unter Anwendung eines Wasserbads auf 55°C erhöht. Die Dispersion wird während 1 Stunde bei 55°C gerührt. Während dieser Zeitdauer gibt man 100 g entionisiertes Wasser zur Dispersion zu, um die Viskosität zu erniedrigen. Dann gibt man weitere 11 g des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, das man mit 11 g entionisiertem Wasser verdünnt hat, zu der Suspension zu und hält die Temperatur während einer weiteren dreiviertel Stunde bei 55°C, wonach sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Man erhöht dann den pH-Wert auf 10,0.

25

Die gebildete Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und wird anschließend unter Anwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf ein Papierblatt aufgebracht. Wenn man das Blatt auf ein Farbentwicklerblatt aufliegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

30

35

## Beispiel 23

40

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 19, mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort beschriebenen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats die folgenden Vorkondensate verwendet.

45

- 22 g eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma Nagase and Company Ltd., Japan, mit einem Feststoffgehalt von etwa 80 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von oberhalb 90°C;
- 24 g eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma British Industrial Plastics Ltd., mit einem Feststoffgehalt von etwa 77 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von oberhalb 90°C.;
- 24 g eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma British Industrial Plastics Ltd., mit einem Feststoffgehalt von etwa 80 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von oberhalb 90°C.;
- 22 g eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats der Firma American Cyanamid Company, mit einem Feststoffgehalt von etwa 80 Gew.-% und einem Hydrophobiepunkt von oberhalb 90°C.

55

In jedem Fall erhält man Mikrokapsel-Suspensionen, die anschließend unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht werden. Wenn man die Papierblätter auf ein Farbentwicklerblatt aufliegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

60

## Beispiel 24

65

Man gibt 10 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu 150 g einer 10%igen Polyäthylenoxid-Lösung und stellt den PH-Wert der erhaltenen Mischung unter Verwendung von verdünnter Essigsäure auf 4,3 ein. Dann erwärmt man die Mischung unter Rühren bis sie trüb wird. Dann setzt man 50 g entionisiertes Wasser und anschließend 150 g der inneren Phase zu. Man verröhrt die Mischung, bis eine mittlere Tröpfchengröße von 10  $\mu\text{m}$  erreicht ist. Man röhrt die Dispersion während einer weiteren halben Stunde, erhitzt auf 55°C und hält

# PS 31 14 035

diese Temperatur während 2 Stunden aufrecht, wonach man den pH-Wert auf 10 erhöht.

Die erhaltene Mikrokapsel-Dispersion besitzt einen Feststoffgehalt von etwa 39 Gew.-% und wird unter Verwendung einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man das in dieser Weise beschichtete Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 25

Man bereitet eine Mischung aus 5,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, 2,2 g einer Polyamidlösung und 100 g entionisiertem Wasser. Man stellt den pH-Wert der Mischung unter Verwendung von verdünnter Essigsäure auf 4,1 ein und erhitzt die Mischung auf 40°C, bis sie ein milchiges Aussehen besitzt. Dann gibt man 200 g entionisiertes Wasser und 30 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und dispergiert die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 10 µm. Man führt die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur, erhöht dann die Temperatur auf 50°C, hält diese Temperatur während 2 Stunden bei, wobei sich zeigt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben, wonach man den pH-Wert der Mikrokapsel-Dispersion unter Verwendung einer Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 7 einstellt. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) auf Papier aufgeschichtet. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

20

## Beispiel 26

Man verdünnt 40 g einer Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerlösung mit 260 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert unter Verwendung von verdünnter Essigsäure auf 4,5 ein. Dann gibt man 20 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu der Mischung, die man während etwa 30 Minuten bei 45°C führt, bis die Mischung ein milchiges Aussehen besitzt.

Dann setzt man 200 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und vermischt, bis man eine stabile Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 10 µm erhält. Die Dispersion wird erst während 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann während 2 Stunden bei 55°C. Die in dieser Weise gebildete Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von etwa 43 Gew.-% und wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) auf ein Papierblatt aufgeschichtet. Wenn man dieses Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

35

## Beispiel 27

Man bereitet eine Mischung aus 6 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, 2 g Polypropylenglykol und 100 g entionisiertem Wasser. Man stellt den pH-Wert der Mischung unter Verwendung von verdünnter Essigsäure auf 4,3 ein und erhitzt die Mischung auf 40°C, bis sie ein milchiges Aussehen besitzt.

Dann setzt man 250 g entionisiertes Wasser und 50 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und dispergiert die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 9 µm. Man führt die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur, wonach man die Temperatur auf 50°C erhöht. Nach der Umsetzung während 2 Stunden bei der erhöhten Temperatur haben sich Kapseln gebildet. Man stellt den pH-Wert der Mikrokapsel-Suspension mit einer Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 7 ein. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) auf Papier aufgeschichtet. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 28

50 Man verdünnt 50 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 320 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert mit verdünnter Essigsäure auf 4,3 ein. Dann setzt man 70 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und führt die Mischung während etwa 30 Minuten bei 45°C, bis sie ein milchig-weißes Aussehen besitzt.

55 Man setzt dann 200 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und verröhrt die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 5 µm. Dann führt man die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur und anschließend während 2 Stunden bei 55°C. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von etwa 41 Gew.-% und wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

60

## Beispiel 29

65 Man verdünnt 10 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats mit 50 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert der erhaltenen Mischung mit verdünnter Essigsäure auf 4,3 ein. Dann setzt man 2,2 g eines flüssigen quartären Polyamins zu und führt die Mischung unter Erhitzen in einem Wasserbad auf 50°C. Nach etwa 20 Minuten nimmt die Mischung ein milchig-weißes Aussehen an, wird aus dem Wasserbad entnommen und mit 220 g entionisiertem Wasser versetzt. Dann gibt man 50 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase

## PS 31 14 035

zu und führt das Rühren fort, bis sich eine mittlere Tröpfchengröße von  $10 \mu\text{m}$  eingestellt hat. Die erhaltene stabile Dispersion wird während 1 Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann erhöht man die Temperatur auf  $55^\circ\text{C}$ , hält während 2 Stunden bei dieser Temperatur, wonach sich feststellen läßt, daß sich Mikrokapseln gebildet haben. Man verwendet dann eine verdünnte Natriumhydroxidlösung zur Einstellung des pH-Werts auf 10. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) auf Papier aufgeschichtet. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 30

Man verdünnt 45 g des in Beispiel 1 beschriebenen Copolymers mit 200 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert auf 4,5 ein, wonach man 2,8 g des in Beispiel 23 d) beschriebenen Vorkondensats unter Rühren zusetzt. Dann gibt man 260 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und verröhrt die Mischung unter Bildung einer stabilen Emulsion mit einer mittleren Tröpfchengröße von  $6 \mu\text{m}$ . Nach dem Rühren während etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur erhitzt man die Dispersion auf  $55^\circ\text{C}$  und röhrt während 2 Stunden, während welcher Dauer sich Mikrokapseln bilden. Man bringt den pH-Wert der Mikrokapsel-Dispersion dann auf einen Wert von 10 und bringt die in dieser Weise erhaltene Mikrokapsel-Suspension mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier auf. Wenn man das Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 31

Man gibt 50 g einer 2,5%igen Manucolester-Lösung unter Rühren zu 200 g entionisiertem Wasser. Der sich ergebende pH-Wert beträgt etwa 4,3. Dann setzt man 10 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und erhitzt die Mischung, bis sie (nach etwa 25 Minuten) ein milchig-weißes Aussehen aufweist, wonach man 80 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zusetzt und die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von  $14 \mu\text{m}$  verröhrt. Nach dem Verröhren während etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur erhitzt man die Dispersion während 2 Stunden auf  $60^\circ\text{C}$ . Die Mikrokapsel-Dispersion wird dann mit verdünnter Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt, wonach man die Mikrokapsel-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von etwa 25 Gew.-% mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufbringt. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 32

Man gibt 8 g eines wasserlöslichen Polyurethans der Firma Akzo Chemie, das in Form einer wäßrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% vertrieben wird zu 100 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert mit verdünnter Essigsäure auf 4,3 ein. Dann gibt man 8 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und röhrt die Mischung bei  $30^\circ\text{C}$ , bis sie ein milchig-weißes Aussehen besitzt. Dann gibt man 400 g entionisiertes Wasser und 30 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und dispergiert die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von  $10 \mu\text{m}$ .

Nach dem Röhren während 1 Stunde bei Raumtemperatur röhrt man die Mischung während 2 Stunden bei  $55^\circ\text{C}$  und gibt dann eine Natriumhydroxidlösung zur Einstellung des pH-Werts auf 10 zu. Die in dieser Weise erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man dieses Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 33

Man bereitet eine Mischung aus 8 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, 1,7 g eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harzes der Firma Hercules Ltd., das in Form eines Materials mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% vertrieben wird und 100 g entionisiertem Wasser. Dann stellt man den pH-Wert der Mischung mit verdünnter Essigsäure auf 4,1 ein und erhitzt die Mischung auf  $40^\circ\text{C}$ , bis sie ein milchiges Aussehen besitzt.

Man setzt dann 450 g entionisiertes Wasser und 60 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu, wonach man die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von  $8 \mu\text{m}$  dispergiert. Man röhrt die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur und erhöht dann die Temperatur auf  $50^\circ\text{C}$ . Nach 2 Stunden bei der erhöhten Temperatur haben sich Mikrokapseln gebildet. Man stellt den pH-Wert der Mikrokapsel-Dispersion mit einer Natriumhydroxidlösung auf 7 ein, worauf man die in dieser Weise erhaltene Mikrokapsel-Suspension mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschichtungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufbringt. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

### Beispiel 34

Man verdünnt 21 g einer Polyäthylenimin-Lösung mit 100 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert mit

# PS 31 14 035

verdünnter Essigsäure auf 4,1 ein.

Dann gibt man 9,7 des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und röhrt die Mischung während etwa 30 Minuten bei 45°C, bis die Mischung ein milchig-weißes Aussehen besitzt.

Man setzt dann 100 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und röhrt die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 8 µm. Dann röhrt man die Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur und dann während 2 Stunden bei 55°C. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von etwa 48 Gew.-% und wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschriftungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

## Beispiel 35

Man verdünnt 60 g einer 0,5 gew.-%igen Lösung von Xanthangummi mit 120 g entionisiertem Wasser. Der pH-Wert der Lösung beträgt 4,1. Dann gibt man 9,1 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und erhitzt die Mischung während 20 Minuten auf 50°C. Man gibt 50 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase zu und verröhrt die Mischung unter Bildung einer stabilen Dispersion mit einer mittleren Tröpfchengröße von 10 µm.

Man röhrt die Dispersion dann während 1 Stunde bei Raumtemperatur und anschließend während 2 Stunden bei 55°C, wonach man sie mit einer Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 10 einstellt. Die erhaltene Mikrokapsel-Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschriftungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man das in dieser Weise erhaltene Blatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

25

## Beispiel 36

Man verdünnt 75 g einer 15 gew.-%igen Carboxymethylcellulose-Lösung mit 275 g entionisiertem Wasser und stellt den pH-Wert der Lösung mit einer 15 gew.-%igen Essigsäurelösung auf 4,6 ein. Dann gibt man 11 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats, das man mit 11 g entionisiertem Wasser versetzt hat, zu, röhrt die Mischung während etwa 30 Minuten bei 45°C, bis sie ein milchweißes Aussehen besitzt und verröhrt sie dann mit 150 g der in Beispiel 1 beschriebenen inneren Phase, bis sich eine Tröpfchengröße von 10 µm ergeben hat.

Man setzt weitere 10 g des in Beispiel 1 beschriebenen Vorkondensats zu und röhrt die stabile Dispersion während 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann erhöht man die Temperatur auf 55°C und röhrt die Dispersion während 2 Stunden, wonach man den pH-Wert mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung auf 10 steigert. Die in dieser Weise erhaltene Mikrokapsel-Suspension wird anschließend mit Hilfe einer Laboratoriums-Stabbeschriftungsvorrichtung (Meyer) in Form einer Schicht auf Papier aufgebracht. Wenn man dieses Papierblatt auf ein Farbentwicklerblatt auflegt und beschriftet, so entwickelt sich auf dem Farbentwicklerblatt eine klare blaue Kopie.

40 Es hat sich gezeigt, daß keines der in den Beispielen verwendeten Materialien als solches eine angemessene Dispersionsstabilisierungswirkung in dem wässrigen Medium ausüben, in dem sie verwendet werden.

45

50

55

60

65